

[19]中华人民共和国专利局



[51]Int.Cl⁶

C08F 10/00

C08F 4/654

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 96193736.X

[43]公开日 1998年6月3日

[11]公开号 CN 1183788A

[22]申请日 96.5.6

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所

[30]优先权

代理人 李勇

[32]95.5.5 [33]FI[31]952175

[86]国际申请 PCT / FI96 / 00250 96.5.6

[87]国际公布 WO96 / 34899 英 96.11.7

[85]进入国家阶段日期 97.11.5

[71]申请人 博里利斯股份公司

地址 丹麦灵比

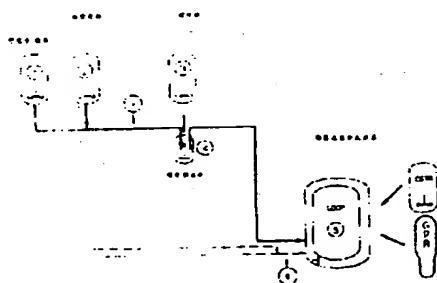
[72]发明人 A·K·卡巴希

权利要求书 4 页 说明书 17 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 一种用于烯烃均聚或共聚的方法和催化
剂

[57]摘要

本发明涉及一种通过将具有如下通式的一种或多种可聚合烯烃与聚合催化剂体系接触均聚或共聚烯烃的方法，所述烯烃的通式为 (I)
 $CH_2=CR_1R_2$ ，其中 R_1 和 R_2 是相同或不同的，并为氢或 C_1-C_{10} 烷基，所述聚合催化剂体系通过使至少如下组分接触获得：1) 含有钛 (Ti)、氯和镁的固体催化剂前体，2) 含铝 (Al) 和 C_1-C_{10} 烷基的助催化剂，和可能的 3) 外电子给体 (ED)。该方法包括如下步骤：a) 在不存在可聚合烯烃下，将第一部分量的助催化剂与占催化剂前体总量至少一半的催化剂前体接触，使摩尔比 Al/Ti 为 0.1—20，由此获得预接触产品；b) 将该预接触产品、第二部分量的助催化剂和上述通式 (I) 的一种或多种可聚合烯烃接触生产第一均聚或共聚产品，或预聚合产品。c) 此外，将该预聚产品、第三部分量助催化剂和通式 (I) 的一种或多种可聚合烯烃接触生产第二均聚或共聚产品；和 d) 回收第一均聚或共聚产品、预聚产品或第二均聚或共聚产品。



(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 一种通过将具有如下通式的一种或多种可聚合烯烃与聚合催化剂体系接触均聚或共聚烯烃的方法，所述烯烃的通式为



其中 R_1 和 R_2 是相同或不同的，并为氢或 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基，所述聚合催化剂体系通过使至少如下组分接触获得：

- 1) 含有钛 (Ti)、氯和镁的固体催化剂前体，
- 2) 含铝 (Al) 和 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基的助催化剂，和可能的
- 3) 外电子给体 (ED)，

其特征在于，该方法包括如下步骤：

- a) 在不存在可聚合烯烃下，将第一部分量的助催化剂与占催化剂前体总量至少一半的催化剂前体接触，其中助催化剂以溶液形式加入，其浓度为 0.001 至 2.0 mol/dm³；
- b) 将该预接触产品、第二部分量的助催化剂和上述通式 (I) 的一种或多种可聚合烯烃接触，生产第一均聚或共聚产品，或预聚合产品。
- c) 此外，将该预聚产品、第三部分量助催化剂和通式 (I) 的一种或多种可聚合烯烃接触，生产第二均聚或共聚产品；和
- d) 回收第一均聚或共聚产品、预聚产品或第二均聚或共聚产品。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于，相互独立地

- i) 仅使用一种催化剂前体；
- ii) 仅使用一种助催化剂；
- iii) 在步骤 a) 中使用基本上全部量的催化剂前体。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，在步骤 a) 中，将第一部分量的助催化剂和占催化剂前体总量至少一半的催化剂前体在无可聚合烯烃存在下接触，使摩尔比 Al/Ti 范围为 0.5-16，优选 1.0-8.0，最优选 1.5-5.0。

4. 根据权利要求 1、2 或 3 的方法，其特征在于，将用于步骤 a) 的第一部分量的助催化剂以助催化剂浓度为 $0.001\text{--}1.0 \text{ mol}/\text{dm}^3$ 、优选 $0.05\text{--}5.0 \text{ mol}/\text{dm}^3$ 的溶液形式加入。

5. 根据上述权利要求任何一项的方法，其特征在于，用于步骤 a) 的第一部分量的助催化剂占第一部分量助催化剂和步骤 b) 使用的第二部分量助催化剂的总量的 $0.1\text{--}30 \text{ wt\%}$ ，更优选 $0.1\text{--}5.0 \text{ wt\%}$ ，最优选 $1.0\text{--}5.0 \text{ wt\%}$ 。

6. 根据上述权利要求任何一项的方法，其特征在于，在步骤 a) 中，将第一部分量的助催化剂、占催化剂前体总量至少一半的催化剂前体和第一部分量的外电子给体 (ED) 在无可聚合烯烃存在下接触，使摩尔比 Al/ED 在 $0.5\text{--}100$ 范围内，由此获得预接触产品，在步骤 b) 中，将此预接触产品、第二部分量的助催化剂、第二部分量的外电子给体 (ED) 和通式 (I) 的一种或多种可聚合烯烃接触，由此生产第一均聚或共聚产品、或预聚产品，和此外在步骤 c) 中，将预聚产品、第三部分量的助催化剂、第三部分量的外电子给体 (ED) 和一种或多种通式 (I) 的可聚合烯烃接触，由此生产第二均聚或共聚产品，并在步骤 d) 中，回收第一均聚或共聚产品、预聚产品或第二均聚或共聚产品。

7. 根据权利要求 6 的方法，其特征在于，在步骤 a) 中，将第一部分量的助催化剂、占催化剂前体总量至少一半的催化剂前体和第一部分量的外电子给体 (ED) 接触，使摩尔比 Al/ED 为 $1.0\text{--}50$ ，优选约 $1.0\text{--}20$ 。

8. 根据权利要求 6 或 7 的方法，其特征在于，在步骤 a) 中将第一部分量的外电子给体 (ED) 加入溶液中，优选加入所述助催化剂的溶液中，电子给体在溶液中的浓度范围优选为 $0.0002\text{--}0.4 \text{ mol}/\text{dm}^3$ ，更优选 $0.0002\text{--}0.2 \text{ mol}/\text{dm}^3$ ，最优选 $0.01\text{--}0.1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ 。

9. 根据上述权利要求任何一项的方法，其特征在于，步骤 a) 中使用的温度为 $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ 至 $+100 \text{ }^\circ\text{C}$ ，更优选 $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 至 $+50 \text{ }^\circ\text{C}$ ，最优选 $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ 至 $+30 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

10. 根据上述权利要求任何一项的方法，其特征在于，步骤 a) 中使用的溶剂为 $\text{C}_6\text{--C}_{12}$ 烃，优选密度为 0.6 至 $0.9 \text{ g}/\text{cm}^3$ 的烃，如正庚烷。

11. 根据上述权利要求任何一项的方法，其特征在于，步骤 a) 中使用的接触时间为 $10 \text{ s} \text{--} 5 \text{ h}$ ，优选 $10 \text{ min} \text{--} 2 \text{ h}$ 。

12. 根据上述权利要求任何一项的方法，其特征在于，步骤 a) 中使用的催化剂前体为没有用预聚物涂布的催化剂前体。

13. 根据上述权利要求任何一项的方法，其特征在于，在步骤 b) 或 c) 中，将预接触产品、第二或第三部分量的助催化剂、可能的第二或第三部分量的电子给体和通式 (I) 的一种或多种烯烃接触，使总的 Al/Ti 摩尔比范围为 50-1500。

14. 根据上述权利要求任何一项的方法，其特征在于，通式 (I) 的可聚合烯烃为丙烯。

15. 根据上述权利要求任何一项的方法，其特征在于，将氢气 H₂ 加入步骤 b) 和/或 c) 中以控制均聚、共聚和/或预聚产品的摩尔质量。

16. 根据上述权利要求任何一项的方法，其特征在于，催化剂前体包括含有至少一个钛-卤键的载附在活性卤化镁上的钛化合物，优选 MgCl₂ 载体与 TiCl₄ 的反应产物。

17. 根据上述权利要求任何一项的方法，其特征在于，助催化剂为三-C₁-C₁₀ 烷基铝，优选三乙基铝。

18. 根据上述权利要求任何一项的方法，其特征在于外电子给体为烷氧基硅烷，优选二烷基二烷氧基硅烷，如环己基甲基二甲氧基硅烷 (CHMMS) 和二环戊基二甲氧基硅烷 (DCPDMS)。

19. 一种用于聚合具有如下通式的一种或多种烯烃的催化剂组分，所述烯烃的通式为



其中 R₁ 和 R₂ 是相同或不同的，并为氢或 C₁-C₁₀ 烷基，所述催化剂组分通过使至少如下组分接触制备：

- 1) 含有钛 (Ti)、氯和镁的固体催化剂前体，
- 2) 含铝 (Al) 和 C₁-C₁₀ 烷基的助催化剂，和可能的
- 3) 外电子给体 (ED)，

其特征在于，在其制备中，在无可聚合烯烃存在下将助催化剂与催化剂前体接触，使 Al/Ti 摩尔比在 0.1-20 范围内。

文献《世界聚烯烃工业》，1982-83，第2卷，p. XIV-83 - XIV-91 描述了 Montedison 方法 (Himont Inc.)。根据该文献，首先将包括载附在载体上的含钛催化剂前体、烷基铝化合物和电子给体的催化剂体系混合，然后加入反应器中。

根据上述文献，通过将 Ziegler-Natta 催化剂体系的组分在聚合之前混合获得某些优点，但是催化剂活性和获得的聚合物的纯度不十分高。催化剂体系的立构规整性还有待改进。同时，用该催化剂体系生产的聚合物的形态也有待改进；例如，它们含有太高比例的细颗粒。

本发明的一个目的是提供一种烯烃聚合方法和可用于该烯烃聚合方法中生产最大量的聚烯烃的的催化剂组分。另一目的是高纯聚烯烃，即具有最小灰分含量的聚烯烃。灰分主要由残存于聚烯烃中的无机催化剂残余物组成。本发明的又一目的是当聚合含至少 3 个碳原子的烯烃时，获得最大立构规整性。本发明的再一目的是获得尽可能好的聚烯烃形态，如形成的聚烯烃颗粒的优选形式、尺寸、尺寸分布。在这种情况下一个特别的目的是使聚烯烃产品中的细颗粒量减至最小。

现在通过使用本发明的烯烃均聚或共聚方法解决了上述问题，实现了提出的目的，所述方法的主要特征为权利要求 1 的特征部分所述的。因此，若采用包括如下步骤的方法，则与现有技术相比烯烃的聚合或共聚更高效和更立构规整性，并且生产更纯的聚烯烃，

- a) 在不存在可聚合烯烃下，将第一部分量的助催化剂与占催化剂前体总量至少一半的催化剂前体接触，这样 Al/Ti 摩尔比在 0.1 - 20 范围内，由此获得预接触产品；
- b) 将该预接触产品、第二部分量的助催化剂和上述通式 (I) 的一种或多种可聚合烯烃接触生产第一均聚或共聚产品，或预聚合产品；
- c) 另外，将该预聚产品、第三部分量的助催化剂和通式 (I) 的一种或多种可聚合烯烃接触生产第二均聚或共聚产品；和
- d) 回收第一均聚或共聚产品、预聚合产品或第二均聚或共聚产品。

通过仅使部分助催化剂与催化剂前体接触和通过将如此获得的所谓预接触产品与其余助催化剂一起加入聚合段，可获得比使用总量的催化剂前体和助催化剂进行常规预接触更好的结果。已证明这种部分预接触具有优

异的聚合方法生产率或获得的聚合物的质量（即低的灰分和细颗粒含量）。

在本发明的烯烃聚合方法中，可以将不同类型的催化剂前体和助催化剂加入不同步骤中，然而，优选使用仅一种类型的催化剂前体和/或仅一种类型的助催化剂。特别优选将方法中总量的催化剂前体加入预接触步骤 a) 中，在该步骤中催化剂前体按上述方式与助催化剂接触，使摩尔比 Al/Ti 在 0.1 - 20 范围内。

根据本发明方法，将要加入聚合段的助催化剂分成至少 2 个部分，将第一部分（即第一部分量）的助催化剂在无可聚合烯烃存在下与占催化剂前体总量至少一半的催化剂前体接触并优选与总量的催化剂前体接触。混合优选在所谓预接触段进行。如上所述，在预接触步骤 a) 中，必须控制助催化剂的量，使摩尔比 Al/Ti 在 0.1-20 范围内。应指出的是，在这种情况下该范围被解释为在文献 EP-517 183 A2 (第 6 页, 第 39 行) 中限定的范围之外。摩尔比 Al/Ti 范围优选为 0.5-16，更优选 1.0-8.0，最优选 1.5-5.0。

基于若在聚合之前将少量助催化剂与催化剂前体接触，则可获得更多更好的聚烯烃这一事实，因此将助催化剂以稀溶液形式加入催化剂前体中也是有利的。助催化剂在该溶液中的浓度范围优选为 0.001-2.0 mol/dm³，更优选 0.001-1.0 mol/dm³，最优选 0.05-5.0 mol/dm³。原则上，通过使用该溶液可将总量的助催化剂与催化剂前体接触，但实际上这是不可能的，因为存在要处理大量的稀释剂问题；因此应使用仅部分助催化剂。

因此，已发现当将所需的催化剂仅部分在预接触步骤 a) 中与催化剂前体接触时，获得极好的催化活性和极好的聚烯烃质量。用于方法步骤 a) 的第一部分助催化剂量优选占用于该方法中的助催化剂总量的 0.1-30 wt %，更优选 0.5-10 wt %，最优选 1.0-5.0 wt %。如上所述，将所需助催化剂的余量在步骤 a) 之后加入一个或多个预聚、均聚或共聚步骤 b) 和 c) 中。

在本发明方法中，优选将外电子给体 (ED) 与助催化剂在方法的各步骤中一起使用。按照此实施方案，优选在步骤 a) 中将第一部分量的助催化剂、占催化剂前体总量至少一半的催化剂前体和第一部分量的外电子给体 (ED) 在无可聚合烯烃存在下接触，使摩尔比 Al/ED 在 0.5-100 范围内，由此获

得预接触产品。在步骤 b) 中将预接触产品、第二部分量的助催化剂、第二部分量的外电子给体 (ED) 和一种或多种可聚合烯烃接触，由此获得第一均聚或共聚产品，或预聚产品。在制备预聚产品的情况下，即用该催化剂体系进行预聚的情况下，可在步骤 c) 中将预聚产品、第三部分量的助催化剂、第三部分量的外电子给体 (ED) 和一种或多种通式 (I) 的可聚合烯烃接触，由此生产第二均聚或共聚产品。最后在步骤 d) 中回收第一均聚或共聚产品、预聚产品或第二均聚或共聚产品。

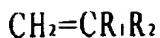
若在步骤 a) 中将第一部分量的助催化剂、占催化剂前体总量至少一半的催化剂前体和第一部分量的外电子给体 (ED) 按使摩尔比 Al/ED 为 1.0-50、优选 1.0-20 的量接触，则是有利的。

如上所述，对于加入第一部分量助催化剂，优选以稀溶液形式加入。在其中外电子给体 (ED) 与助催化剂一起加入预接触步骤 a) 中的本发明实施方案中，优选将其以电子给体浓度范围为 0.0002-0.4 mol/dm³、更优选 0.0002-0.2 mol/dm³、最优选 0.01-0.1 mol/dm³ 的稀溶液形式加入。在同一溶液中加入外电子给体和助催化剂也是优选的。

在本发明中已发现，若将催化剂前体与少量助催化剂和可能的外电子给体预接触，则可改进烯烃聚合催化剂体系的产率和用该体系制备的聚烯烃的质量。由于在立构规整性上改进了聚烯烃的质量（由此显著降低了存在的细颗粒量），因此可认为通过使用少量助催化剂进行的本发明预接触，可避免催化剂颗粒分裂为细颗粒（该细颗粒然后在聚合物产品中再现）。通过在预接触步骤 a) 中将助催化剂和外电子给体（如果有的话）的量和浓度保持于低值，可避免在催化剂和烯烃中形成有害的细颗粒。

在预接触步骤 a) 中低助催化剂量还增加了催化剂体系在烯烃聚合中的活性。产生此结果的确切原因还不知道，但是知道助催化剂趋于还原过渡金属组分的过渡金属，因此大量的助催化剂可使过渡金属过度还原为不活泼形式。另一方面，少量的和低浓度的助催化剂使还原温和地进行，在此情况下，更大比例的过渡金属被活化。

以较高的 Al/Ti 摩尔比情况下使用较低浓度的原则通常也适用于预接触步骤 a) 中所述的 Al/Ti 摩尔比，并适用于所述助催化剂浓度。然而，使用非常低浓度受到因使用大量稀释剂带来的技术问题的限制（见上面）。



(I)

其中 R_1 和 R_2 是相同或不同的，并为氢或 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基。这类些烯烃包括乙烯、丙烯、1-丁烯、异丁烯和4-甲基-1-戊烯。可以使用的更高级烯烃的一些例子包括1-戊烯、3-甲基1-丁烯、4-甲基-1-己烯、5-甲基-1-己烯、5-甲基-1-庚烯、乙烯基环己烷和1-癸烯。当进行共聚时，本发明的方法涉及所述烯烃相互共聚和其与能够用所述 Ziegler-Natta 催化剂体系聚合的其它单体共聚。还应注意的是，若使用多个聚合步骤(b)和(c)，则可在不同步骤中使用不同的单体。在生产某些类型的聚乙烯中，已证明可以使用丙烯进行预聚。

必要时，可以将 H_2 加入聚合步骤中以控制均聚、共聚和/或预聚产品的摩尔质量。

如上所述，在本发明均聚或共聚烯烃的方法中，将通式(I)的可聚合烯烃与已通过含钛、氯和镁的催化剂前体与助催化剂和可能的外电子给体反应制得的聚合催化剂体系接触。含钛、氯和镁的催化剂前体优选包括含至少一个钛-卤键的钛化合物，该化合物载附在活性镁化合物上。含钛-卤键的钛化合物可为四氯化钛 TiCl_4 或三氯化钛 TiCl_3 ，镁优选四氯化钛 TiCl_4 。镁化合物可以为（例如）二氯化镁 MgCl_2 、烷基镁 MgR_2 或烷氧基镁 Mg(OR)_2 （其中 R 为烷基）。可用于本发明的特别优选的固体催化剂前体包括含至少一个钛-卤键的钛化合物、该化合物载附在卤化镁上，优选 TiCl_4 和 MgCl_2 载体的反应产物。

用于本发明方法的聚合催化剂体系通过将固体催化剂前体与含铝和 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基的助催化剂及可能的电子给体接触获得。在此情况下，含铝和 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基的助催化剂优选为三- $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基铝、二- $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基卤化铝、单- $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基二卤化铝或任何倍半卤化 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基铝。当使用烷基铝卤化物时，氯是优选的卤素。然而，用于本发明方法的最优选助催化剂是三- $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基铝，如三乙基铝（TEA）。应指出的是，助催化剂还可为含烷基和铝的上述多种化合物的混合物或反应产物。

根据本发明的一个实施方案，将通过固体催化剂前体与助催化剂和外电子给体接触获得的聚合催化剂体系用于聚合方法中。如上所述，可以在

的量经管线 A 加入，并将预聚或聚合中直接所需的量通过管线 B 分别加入预聚或聚合反应器中。通过本发明预接触制备的活化催化剂组分可用于淤浆、溶液、气相或无溶剂液相聚合中。此外，本发明的方法可用于连续聚合、半间歇或间歇聚合中，或需要上述预聚合的聚合中。

此外，借助预接触的所述活化还可在所谓 CSTAR 反应器、管式或静态混合器中进行。在其中进行活化的预接触容器可加压或保持于环境压力下。

本发明方法中的预聚合和/或聚合反应器还可由一个或多个反应器组成。预聚或聚合可按间歇、半间歇或连续气相、本体或淤浆聚合方式进行。

实施例

用于实施例中的助催化剂为三乙基铝(TEA)。外电子给体在实施例 1-3 中为环己基甲基二甲氧基硅烷(CHMMS)，实施例 4-6 中为二环戊基二甲氧基硅烷(DCPDMS)，在实施例 7-9 中为 2-乙基-1,1-二甲氧基己烷(EDMH)。催化剂前体为高收率的载附在 $MgCl_2$ 载体上的 $TiCl_4$ 。催化剂前体的钛含量为 2.4 wt %。将该催化剂前体在惰性重质烃溶剂(在 20 °C 时密度为 0.900 g/cm³)中稀释。催化剂前体的浓度为 175 g 催化剂前体/升催化剂淤浆。

聚合物的熔体流动速率(简写为 MFR_{2.16}，ISO 1130: 1991E)用 2.16 kg 的挤出重量在 230 °C 下测量。全同立构指数(I.I)通过正庚烷萃取测量。

催化剂前体的活化

在实施例 1、4 和 7 中，将助催化剂和外电子给体的浓度降至最低，但 Al/Ti 摩尔比较高。这意味着将助催化剂和外电子给体稀释至非常低的浓度。在实施例 2、5 和 8 中，助催化剂和外电子给体的浓度为次最低，同时 Al/Ti 摩尔比非常低。

在比较例 3、6 和 9 中，助催化剂和外电子给体的浓度及 Al/Ti 摩尔都最高。

催化剂在各实施例中按不同方式活化，但催化剂、助催化剂和外电子给体的最后浓度在所有实施例中都相同。聚合条件和获得的结果在表 1、2

和 3 中给出。

聚 合

实施例 1 (比较例)

将 433 μl 三乙基铝(TEA)与 32 μl 环己基甲基二甲氧基硅烷(CHMMS)在室温下在 25 ml 正庚烷中混合。将该 TEA 和硅烷的混合物输入反应器中。

将 260 μl TEA 与 19 μl CHMMS 在 15 ml 正庚烷中混合。然后将 TEA 与 CHMMS 的混合物加入 20.2 mg 催化剂前体中。接着将 TEA、CHMMS 和催化剂前体的混合物输入 5 升不锈钢高压釜中。在室温下进行预接触。预接触步骤后，将此混合物也输入反应器中。

同样将 1500 g 液化的丙烯和 71 mmol 氢气在 20 $^{\circ}\text{C}$ 下加入反应器中，然后在 70 $^{\circ}\text{C}$ 下在 32 ba G 压力下聚合 1 小时。将温度在 20 分钟内升至 70 $^{\circ}\text{C}$ 。聚合中 Al/Ti 和 Al/ED 摩尔比分别为 499 和 20。

聚合后，将未反应的丙烯除去并回收固体聚合物。该催化剂体系的活性为 29.8 kg/g 催化剂前体。根据正庚烷萃取试验，全同立构指数为 97.0 wt %。聚合物的 MFR_{2,16} 为 8.0 g/10 min。该聚合物含有 0.5 wt % 尺寸小于 0.5 mm 的颗粒。

实施例 2

将 690 μl TEA 在室温下加入到在 10 ml 正庚烷中的 50 μl CHMMS 中。然后将该 TEA 和硅烷的混合物输入反应器中。

将 1720 μl TEA 与 503 μl CHMMS 混合。然后将该 TEA 与 CHMMS 的混合物在室温下加入 25.70 g 催化剂前体淤浆(含 5.0 mg 干燥催化剂前体)中。接着将 106.3 mg TEA、CHMMS 和催化剂前体混合物(含 19.25 mg 干燥催化剂前体)通过使用 10 ml 正庚烷输入反应器中。

按与实施例 1 相同的条件进行聚合。该催化剂体系的活性为 25.4 kg/g 催化剂前体。I.I. 为 96.3 wt %。MFR_{2,16} 为 8.2 g/10 min。该聚合物含有 2.4 wt % 尺寸小于 0.5 mm 的颗粒。